

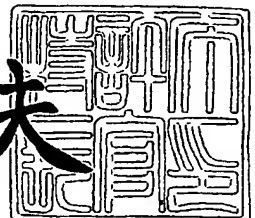
04.09.03

Rec'd PCT/PTC 04 MAR 2005

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

| | |
|------|-----|
| WIPO | PCT |
|------|-----|

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 024043

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D163/00
C07C 43/235
C08G 59/18

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 4 - 1

【氏名】 前嶋 尚

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

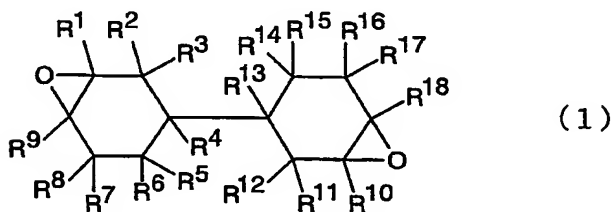
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式エポキシ化合物 (A)、熱カチオン (b 1) もしくは光カチオン (b 2) 重合開始剤 (B) または酸無水物 (C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂 (D) とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 式 (1) で表される脂環式エポキシ化合物がビスクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシドである請求項 1 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤である請求項 1 または 2 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸である請求項 1 または 2 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、脂環骨格を持つエポキシ化合物を必須成分とする硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。これは、コーティング、インキ、接着剤

、シーラント、封止材などの用途を含むさまざまな方面で有用なものである。

【0002】

【従来技術】

エポキシ樹脂硬化物は、一般的に機械的性質、耐水性、耐食性、密着性、耐化学薬品性、耐熱性、電気特性などの点で優れた性能を有することから、接着剤、塗料、積層板、IC封止材、成形材料など幅広い分野において使用されている。

中でも、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等に代表されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である汎用型芳香族エポキシ樹脂は、硬化剤と、場合によっては硬化促進剤を添加して、更に必要により、タルク、チタン、シリカなどの充填剤をも添加して、種々の硬化条件で硬化させて硬化物として用いられている。

しかしながら、上記のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である汎用型芳香族エポキシ樹脂からなる硬化物は、芳香核構造を有するために屋外における耐候性に劣る。また、上述したようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の粘度をE型回転粘度計（例えば、東京計器製）を使用して25℃で測定すると、ビスフェノールA型で4000～20000 mPa・s、ビスフェノールF型で1500～4500 mPa・sであるなど一般にグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂の流動性は低いため、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等に代表される溶剤に溶解し使用されることが多く、作業性、環境安全性に問題がある。

希釈剤を使用しなくても十分に粘度の低いエポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシド骨格（脂環骨格）を持つものが知られている。脂環骨格を有するエポキシ化合物はグリシジルエーテル型エポキシ化合物と同程度の反応性を有することを特徴として、現在さまざまな種類のものが市販されている。例えば分子内に脂環骨格を持つ単官能エポキシ化合物としてモノエポキシ化4-ビニルシクロヘキセン、二官能エポキシ化合物として4-ビニルシクロヘキセンジエポキシドやリモネンジエポキシド等が挙げられる。

【0003】

これらの脂環骨格を有する化合物はその製造工程ではハロゲン化物を使用しな

いことに起因してハロゲンフリーであり、電気特性に優れている。また脂環骨格を有する化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性を持たせることができる。

これら脂環骨格を有するエポキシ化合物またはそれを含む樹脂組成物はコーティング、接着剤、インキ、シーラントの成分、各種熱可塑性樹脂の安定剤または医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に用いられており、さらに有用な他の化合物を製造するための中間体としても有用であることが知られている。

これらの脂環骨格を有するエポキシ化合物は上記用途での使用にあたって十分な性能を有するが若干反応性が低く、硬化物の物性や反応性の低下が起こることがあった。そこで、反応性の高い脂環エポキシ化合物が望まれている。しかしながら、先に挙げたモノエポキシ化4-ビニルシクロヘキセンやリモノンジエポキシドは室温で揮発するため作業環境上に問題があった。

【0004】

さらに、分子内に脂環骨格を持つ市販の二官能エポキシ化合物としては、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 2021やユニオンカーバイド製ERL 4221等）、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモノン（例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 3000）、特開平4-36263号公報および特開平4-170411号公報に開示されているε-カプロラクトンオリゴマーの両端に、それぞれ3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノールと3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸がエステル結合したもの（例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 2081）やビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート（例えば、ユニオンカーバイド製ERL 4227等）がある。

また、特開平4-69360号公報および特開平4-170411号公報に開示されているエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびそのε-カプロラクトン付加物（ダイセル化学工業製エポリド「GT401」等GT400シリーズ）も複数個の脂環式エポキシ基を有する硬化性エポキシ化合物として市販されている。

しかしながら、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートやビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートおよびそのラクトン付加物、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびそのε-カプロラクトン付加物等は分子内にエステル基を持つため加水分解を生じることがある。

そのため、上記のように、高温高湿下での使用や強酸が発生する条件等を用いた場合、硬化物の物性低下が起こることがあった。

また、後記本発明に係る式(1)で表される脂環式ジエポキシ化合物と類似の脂環式ジエポキシ化合物として、2つの脂環構造がメチレン基等で連結されている脂環式ジエポキシ化合物がある(例えば、特願2002-275169号公報、特開昭58-172387号公報、特公昭50-10636号公報)。

さらに、近年、オキセタン化合物とカチオン重合開始剤、および脂環式エポキシ化合物を配合または変性した硬化性樹脂組成物が提案(例えば、特開2002-53659号公報や特開2002-82527号公報等)されているが、これらの脂環式ジエポキシ化合物を含む硬化性樹脂組成物は何れもまだ満足できる性能を発揮するに至っていない。

【0005】

そこで、本発明者は分子内にエステル基を持たない別の脂環骨格を有するエポキシ化合物として、特願2002-260490号明細書において、ロシア文献(Neftekhimiya, 1972, 12, 353)に記載されている技術を改善する目的で、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を用いて後記式(1)で表される脂環式ジエポキシ化合物を効率的に合成する方法を提案した。本発明者は、この脂環式ジエポキシ化合物を熱カチオンもしくは光カチオン重合開始剤または酸無水物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物およびそれを硬化させた硬化物が優れた特性を有することを見出し、本発明を完成させた。

【0006】

【発明者が解決しようとする課題】

本発明によって解決すべき課題としては、分子内にエステル基を含まない低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物および、熱カチオンもしくは光カチオン重

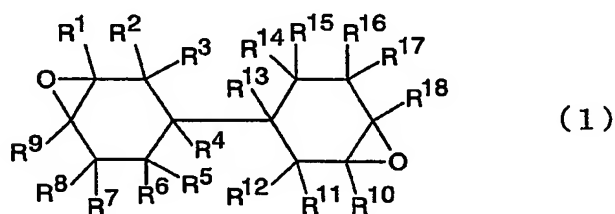
合開始剤または酸無水物を必須成分とする硬化性樹脂組成物を提供し、この組成物を硬化させ、従来のエポキシ樹脂を用いた場合と比較して硬化反応性のほか、透明性、耐熱性、加工性、作業安全性などの点で優れた性能の硬化物を得ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の第1は、下記式(1)

【化2】



(式中で $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式エポキシ化合物(A)、熱カチオン(b1)もしくは光カチオン(b2)重合開始剤(B)または酸無水物(C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(D)とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第2は、式(1)で表される脂環式エポキシ化合物(A)がビスクロヘキシルー3,3'-ジエポキシドである前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第3は、光カチオン重合開始剤(b1)がスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤であるに前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第4は、酸無水物(C)がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸である前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第5は、前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を提供する。

【0008】

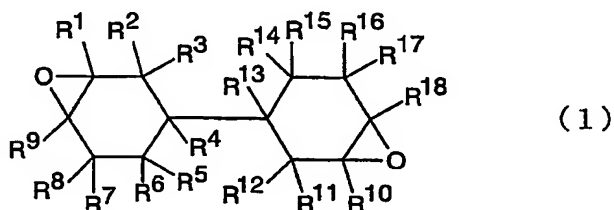
【発明の実施の形態】

本発明はエステル結合を有さず脂環骨格を有するジエポキシ化合物を必須成分

とする硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分である下記式 (1)

【化 3】



(式中で $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である)

で表される脂環式エポキシ化合物 (A) は、公知であり、例えば、前記特願 2002-260490 号明細書やロシア文献 (Neftekhimiya, 1972, 12, 353) に記載されている方法で製造することができる。特に前者に記載されているように水分含有率の低い過酸を用いて対応するジオレフィン化合物のエポキシ化により製造されたものがジエポキシ化合物の含有率が高く好ましい。上記式 (1) で表される脂環式エポキシ化合物 (A) の具体的なものとしては、 $R^1 \sim R^{18}$ がいずれも水素原子であるビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドがあり、好ましく用いられる。

【0009】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は上記式 (1) で表される脂環式エポキシ化合物 (A) の他硬化剤 (B) を必須成分として含み、さらに他のエポキシ樹脂 (D)、硬化促進剤及びその他の充填剤や添加剤を含んでいてもよい。

【0010】

硬化剤 (B) としては、光又は熱によりカチオン種を発生させるカチオン重合開始剤または酸無水物 (C) を用いることが必須である。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は必須成分である硬化剤 (B) として、光カチオン重合開始剤 (b1) もしくは熱カチオン重合開始剤 (b2) または酸無水物 (C) を含んでいるので、光または熱により硬化重合させることが可能である。

光カチオン重合開始剤 (b 1) としてはスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アレンーイオン錯体系等の化合物が使用できる。例えばスルホニウム塩系の UVACURE 1590、UVACURE 1591 (以上、ダイセル UCB 社製)、DAICAT 11 (ダイセル化学社製)、CD-1011 (サートマー社製)、SI-60L、SI-80L、SI-100L (以上、三新化学社製) 等；ヨードニウム塩系の DAICAT 12 (ダイセル化学社製)、CD-1012 (サートマー社製)；ジアゾニウム塩系の SP-150、SP-170 (旭電化工業社製) などが挙げられる。光カチオン重合開始剤の中でも、上記 SI-60L、SI-80L、SI-100L は加熱によりカチオンを発生させることもできる。

さらに、熱カチオン重合開始剤 (b 2) としてはトリフェニルシラノールなどのシラノール系のカチオン触媒やアルミニウムトリス (アセチルアセトン) などのアルミキレート系触媒も使用することができる。

本発明において、上記カチオン重合開始剤は脂環式エポキシ 100 重量部に対し、0.01~20 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部、より好ましくは 0.1 から 3 重量部程度配合することが適当である。0.01 重量部以下では熱硬化性が著しく低下し、20 重量部を超えて配合した場合には、増量効果が認められず不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

【0011】

また、本発明において、硬化剤として酸無水物 (C) を使用することもできる。酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物などの、好ましくは分子中に脂肪族環又は芳香族環を 1 個又は 2 個有すると共に、酸無水物基を 1 個又は 2 個有する、炭素原子数 4~25 個、好ましくは 8~20 個程度の酸無水物が好適である。

この場合、酸無水物としては、カルボキシル基（COOH基）を有する化合物の含有量が0.5重量%以下（即ち、0～0.5重量%）、特に0.4重量%以下（即ち、0～0.4重量%）のものを使用する。カルボキシル基含有量が0.5重量%より多いと結晶化するおそれがあり、好ましくない。この場合、カルボキシル基（COOH基）の含有量としては、酸無水物硬化剤に対して0.3重量%以下（即ち、0～0.3重量%）、特に0.25重量%以下（即ち、0～0.25重量%）のものが同様の理由により好ましい。

なお、酸無水物の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対し、硬化剤中の酸無水物基の比を0.3～0.7モルの範囲とすることが望ましい。0.3モル未満では硬化性が不十分であり、0.7モルを超えると、未反応の酸無水物が残存し、ガラス転移温度の低下となるおそれがある。より望ましくは0.4～0.6モルの範囲である。

【0012】

また、硬化に際しては、硬化促進剤として1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン（DBU）のようなアミジン化合物やトリフェニルフォスフィン、テトラフェニルホスフォニウム、テトラフェニルボレートのような有機リン化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は単独でも混合して用いても差し支えない。配合量としては、上記式（1）で表される脂環式エポキシ化合物と重合開始剤の合計量100重量部あたり、0.4～20重量部の範囲とするのが好ましい。配合量が0.4重量部未満では、加熱成形時に十分な硬化性が得られない恐れがあり、一方、20重量部を越えると硬化が速すぎて、成形時に流動性の低下による充填不良を生じる恐れがあるので好ましくない。

【0013】

本発明で脂環骨格を有するエポキシ化合物に必要な応じて加えられる他のエポキシ樹脂としては、特に限されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びこれらのハロゲン化物から選ばれる2官能エポキシ樹脂

が挙げられる。

上記以外にもフェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の芳香族エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタントテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2021)、リモネンジエポキシド(ダイセル化学工業製セロキサイド3000)、ε-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2081)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート(例えば、ユニオンカーバイド製ERL4227

等)、エポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ -カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製「エポリドGT301」等GT300シリーズ)、およびエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ -カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製エポリド「GT401」等GT400シリーズ)などの脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。必要に応じて加えられるエポキシ樹脂の添加量は式(1)で表される脂環式エポキシ化合物100重量部に対して1~10000重量部、好ましくは、100~8000重量部、さらに好ましくは、1000~5000重量部である。1重量部より少ない場合は、必要に応じて加えられるエポキシ樹脂を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、式(1)で表される脂環式エポキシ化合物による優れた特性が出ない。

【0014】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には必要に応じてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリアリレートなどの熱可塑性樹脂を用いることができる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物にはポリブタジエン、ポリブタジエンポリスチレン共重合体ポリマーなどの合成ゴム、エラストマーを用いることもできる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には6, 6-ナイロン等のポリアミド樹脂やポリイミド樹脂等の含窒素化合物を用いることができる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物にはフェノール樹脂を含むこともできる。例えば、ノボラックフェノール樹脂、ジシクロペンタジエン共重合型ノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型ノボラックフェノール樹脂、ビフェニル共重合型ノボラックフェノール樹脂、キシレン共重合型ノボラックフェノール樹脂、クレゾールノボラックフェノール樹脂、ジシクロペンタジエン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ビフェニル共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ナフタ

レン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン共重合型レゾール樹脂、ナフタレン共重合型レゾール樹脂、ビフェニル共重合型レゾール樹脂、キシレン共重合型レゾール樹脂等が挙げられる。

必要に応じて加えられるポリエチレン等やフェノール樹脂の添加量は式(1)で表される脂環式エポキシ化合物100重量部に対して1~10000重量部、好ましくは、100~8000重量部、さらに好ましくは、1000~5000重量部である。1重量部より少ない場合は、ポリエチレン等を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、式(1)で表される脂環式エポキシ化合物による優れた特性が出ない。

【0015】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において、必要に応じて充填剤を用いることも可能である。充填剤としては有機充填剤、無機充填剤のどちらでも使用可能であるが、熱膨張率を考慮に入れると、無機充填剤が好ましい。

有機充填剤の例としては、アクリル樹脂のような窒素原子含有熱可塑性樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂のような熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。無機充填剤の例としては、アルミナ、タルク、ガラス粉末、セラミック粉末、結晶性シリカ、熔融シリカなどが挙げられる。また、充填剤の含有量は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されるものではない。

さらに、本発明に用い得る添加剤としては、窒素原子含有熱硬化性樹脂、有機合成ゴム等の低応力化剤、カルナバワックス、高級脂肪酸、合成ワックス等のワックス類、カーボンブラック等の着色剤、ハロゲントラップ剤、レベリング剤、硬化促進剤等が挙げられる。

【0016】

上記各成分を混合するためには、通常使用される装置、例えば、ブレンダーのようなミキサー等によって十分混合した後、さらに熱ロール、ニーダー等を用いて熔融混練し、冷却した後、粉碎して成形材料とする。また、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプ

レッションモールド、インジェクションモールド等の成形法により、封止を行なう。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、温度30～240℃、好ましくは、35～180℃、さらに好ましくは、35～60℃で、硬化時間30～300分、好ましくは、45～240分、さらに好ましくは、60～120分で硬化させる。

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。通常は、一次硬化（硬化温度30～240℃、好ましくは35～180℃、さらに好ましくは35～60℃、硬化時間30～300分、好ましくは45～240分、さらに好ましくは60～120分）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度60～240℃、好ましくは90～200℃、さらに好ましくは120～200℃、硬化時間30～180分、好ましくは45～150分、さらに好ましくは60～120分）を行って硬化不足が起きないようにするのが好ましい。

【0017】

硬化性エポキシ樹脂組成物は紫外線または電子線等の活性エネルギー線のような光を照射することにより硬化させることもできる。

例えば、紫外線照射を行う時の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯などが用いられる。照射時間は、光源の種類、光源と塗布面との距離、その他の条件により異なるが、長くとも数十秒であり、通常は数秒である。紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。電子線照射の場合は、50～1,000 KeVの範囲のエネルギーを持つ電子線を用い、2～5 Mradの照射量とすることが好ましい。通常、ランプ出力80～300 W/cm程度の照射源が用いられる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である脂環骨格を有するエポキシ化合物は低粘度であるため、その硬化性組成物も低粘度であり加工性に優れた特徴を有する。また、100℃に満たない温度領域では揮発しないため

、作業環境への影響もない。

【0018】

ちなみに、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である前記式(1)で表される脂環骨格を有するエポキシ化合物は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによってさまざまなコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形又は成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である前記式(1)で表されるエポキシ化合物を用いることができる最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、飲料缶及びその他の缶コーティング、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤などがある。

【0019】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、その範囲を何ら限定するものではない。

【0020】

[合成例]

原料の脂環式オレフィン化合物であるビスクロヘキシルー3, 3'-ジエンを406 g、酢酸エチル1217 gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を37.5℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)457 gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃で1時間熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20 mmHgで低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物415 gを得た。このときの収率は85%であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は14.7重量%(理論値: 1

6. 5重量%)であった。

また¹HNMRの測定では、 δ 4. 5 ~ 5 ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 2. 9 ~ 3. 1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物 (A) であることが確認された。

【0021】

(実施例 1)

(A) 成分として、ビスクロヘキシルー 3, 3'-ジエポキシド 100 重量部に (B) 成分として、三新化学製「サンエイド S I-60 L」(スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤) 0. 6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25℃で測定したところ 50 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置 (セイコーインスツルメンツ社製 EXSTAR 6000 TG/DTA 6200、以下同じ) を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃から 200℃まで毎分 10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は 0. 5%未満であり、元の重量に比べて 5%重量減を示した温度は 150. 0℃であった。

【0022】

(比較例 1)

3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチルー 3', 4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート [ダイセル化学工業製「セロキサイド 2021 P (表中では、CEL 2021P と表示する) 」] 100 重量部および「サンエイド S I-60 L」0. 6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25℃で測定したところ 240 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃から 250℃まで毎分 10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は 0. 5%未満であり、元の重量に比べて 5%重量減を示した温度は 210. 8℃であった。

【0023】

(比較例 2)

ϵ -カプロラクトン変性 3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート[ダイセル化学工業製「セロキサイド 2081 (表中では、CEL 2081 と表示する)」] 100 重量部および「サンエイド S I-60 L」0.6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 45℃ で測定したところ 90 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃ から 250℃ まで毎分 10℃ の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するとともに樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃ での重量減は 0.5% 未満であり、元の重量に比べて 5% 重量減を示した温度は 233.4℃ であった。

【0024】

(比較例 3)

リモネンジエポキシド[ダイセル化学工業製「セロキサイド 3000 (表中では、CEL 3000 と表示する)」] 100 重量部に三新化学製サンエイド S I-60 L を 0.6 重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25℃ で測定したところ 20 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃ から 120℃ まで毎分 10℃ の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃ での重量減は 8.3% であり、元の重量に比べて 5% 重量減を示した温度は 96.2℃ であった。

【0025】

(比較例 4)

ϵ -カプロラクトン変性エポキシ化 3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス 3-シクロヘキセニルメチルエステル (ダイセル化学工業製「エポリード GT 301」) 100 重量部に三新化学製サンエイド S I-60 L を 0.6 重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 75℃ で測定し

たところ 300 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃から 280℃まで毎分 10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は 0.5%未満であり、元の重量に比べて 5%重量減を示した温度は 247.9℃であった。

【0026】

(比較例 5)

ε-カプロラクトン変性エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステル (ダイセル化学工業製「エポリッド GT403」) 100 重量部に三新化学製サンエイド SI-60L を 0.6 重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 75℃で測定したところ 800 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃から 280℃まで毎分 10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は 0.5%未満であり、元の重量に比べて 5%重量減を示した温度は 253.7℃であった。

【0027】

【表 1】

表-1

| | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|---------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| ビスクロヘキシル-3, 3'- ーエポキシド | 100部 | | | | | |
| CEL2021P | | 100部 | | | | |
| CEL2081 | | | 100部 | | | |
| CEL3000 | | | | 100部 | | |
| エポリドGT301 | | | | | 100部 | |
| エポリドGT403 | | | | | | 100部 |
| サンエイドSI-60L | 0.6部 | 0.6部 | 0.6部 | 0.6部 | 0.6部 | 0.6部 |
| 粘度(mPa・s, 25℃) | 50 | 240 | | 20 | | |
| 粘度(mPa・s, 45℃) | | | 90 | | | |
| 粘度(mPa・s, 75℃) | | | | | 300 | 800 |
| 100℃での重量減割合 | 0.5%未満 | 0.5%未満 | 0.5%未満 | 8.30% | 0.5%未満 | 0.5%未満 |
| 5%熱分解温度(℃) | 150.0 | 210.8 | 233.4 | 96.2 | 247.9 | 253.7 |
| 室温での作業性 | ◎ | ○ | △ | ◎ | × | × |
| 作業安全性、成形性 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |

実施例1および比較例1～5における各成分の配合組成および得られた結果を上記表-1に示す。

上記表-1から明らかなように、実施例1における樹脂組成物の粘度は低く、作業性において極めて優れていることがわかる。比較例3の樹脂組成物の粘度は低いものの、加熱した場合の重量減少が大で、かつ、熱分解温度が96.2℃と低く耐熱性の点で充分ではないことがわかる。また、比較例4および5の樹脂組成物の熱分解温度は高く耐熱性に優れているように見えるが、75℃に加熱した時でさえ、粘度が高すぎて成形性の点で充分ではないことがわかる。

【0028】

(実施例2)

(A) 成分として、ビスクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシド100重量部に対し(B) 成分として、サンエイドSI-60L(三新化学製)0.3重量部を配合し樹脂組成物とした。樹脂組成物の反応性を測定するためにRAPRA社製走査型振動針式硬化試験機SVNC(走査VNC)を用いて測定した。主な測定条件は装置の初期設定(Dwell=250ms、Frequency Filter=50Hz、Amplitude Filter=250、Stop Time=1:0 hrs:mins)を使用し80℃で測定した。測定温度まで約3分かけて昇温させ、80℃になった時点から測定を開始した。測定当初の

共振周波数は約 66 Hz であったが、樹脂組成物の硬化に伴って共振周波数が変化し約 100 Hz になった時点を記録した。その結果、22 分 51 秒であった。

【0029】

(比較例 6)

ダイセル化学製セロキサイド 2021P (表中では、CEL 2021P と表示する)
100 重量部に対し SI-100L (三新化学製のスルホニウム塩系のカチオン
重合開始剤) 0.3 重量部を配合し樹脂組成物とした。樹脂組成物の反応性を測
定するために RAPRA 社製走査型振動針式硬化試験機 SVNC (走査 VNC)
を用いて測定した。主な測定条件は装置の初期設定を使用した (Dwell = 2
50 ms、Frequency Filter = 50 Hz、Amplitude
Filter = 250、Stop Time = 1:0 hrs:mins)。
測定温度の 80℃まで約 3 分で昇温させ、80℃になった時点から測定を開始し
た。測定当初の共振周波数が約 66 Hz であったが、樹脂組成物の硬化に伴って
共振周波数が変化し約 100 Hz になった時点を記録した。その結果、50 分 4
9 秒であった。

実施例 2 および比較例 6 における各成分の配合組成および得られた結果を下記
表-2 に示す。

【表 2】

表-2

| | 実施例 2 | 比較例 6 |
|----------------------|-----------|-----------|
| ビスクロヘキシル-3, 3'-エポキシド | 100 部 | |
| CEL2021P | | 100 部 |
| サンエイド SI-60L | 0.3 部 | 0.3 部 |
| SVNC100Hz までの時間 | 22 分 51 秒 | 50 分 49 秒 |
| カチオン触媒に対する反応性 | ◎ | ○ |

上記表-2 から明らかなように、実施例 2 における樹脂組成物の反応性は比較
例 6 におけるそれよりも 2 倍以上優れていることがわかる。

【0030】

(実施例 3)

(A) 成分として、ビスクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシド 100 重量部

に対し (B) 成分として、サンエイド S I - 6 0 L (三新化学製) 0.6 重量部を配合し、樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25℃ で測定したところ 50 mPa・s であった。樹脂組成物を直径 54 mm、深さ 15 mm のアルミ製容器に約 10 g 注ぎ、一次硬化 (硬化温度 35℃、硬化時間 5 時間) をさせた後、引き続き二次硬化 (硬化温度 150℃、硬化時間 1 時間) をさせ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率を J I S K 7197 に従って測定し、線膨張率の変位が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した 2 個のサンプルについて 40℃ から 400℃ の範囲でガラス転移点を測定したが線膨張率の変化は認められず、ガラス転移温度が非常に高く、確認することができなかった。

樹脂硬化物を T G / D T A 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃ から 400℃ まで毎分 10℃ の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。元の重量に比べて 3% 重量減を示した温度は 272.6℃、5% 重量減を示した温度は 288.1℃ であった。

【0031】

(実施例 4)

(A) 成分として、ビスクロヘキシルー 3, 3' - ジエポキシド 100 重量部に対し (C) 成分として、としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (新日本理化学製 リカシッド M H - 700) 139.1 重量部と開始剤としてエチレングリコール 1 重量部、硬化促進剤として DBU (1, 8 - ジアザビスクロ (5, 4, 0) ウンデセン) 0.5 重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25℃ で測定したところ 60 mPa・s であった。樹脂組成物を直径 54 mm、深さ 15 mm のアルミ製容器に約 10 g 注ぎ、一次硬化 (硬化温度 110℃、硬化時間 2 時間) をさせた後、引き続き二次硬化 (硬化温度 150℃、硬化時間 1 時間) をさせ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率を J I S K 7197 に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した 2 個のサンプルについて 40℃ から 400℃ の範囲でガラス転移温度を測定し

たところ、120.4℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は197.9℃、5%重量減を示した温度は231.7℃であった。

【0032】

(実施例5)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド100重量部に対し(C)成分として、新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、硬化促進剤としてDBU(1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン)0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ60mPa・sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化(硬化温度110℃、硬化時間2時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度180℃、硬化時間1時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したところ、121.0℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は223.0℃、5%重量減を示した温度は253.9℃であった。

【0033】

(実施例6)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド100重量部

に対し (C) 成分として、新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、DBU (1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン) 0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ60 mPa・sであった。樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化 (硬化温度120℃、硬化時間1時間) させた後、引き続き二次硬化 (硬化温度180℃、硬化時間2時間) させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したところ、205.4℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200 mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は233.6℃、5%重量減を示した温度は270.8℃であった。

【0034】

(比較例7)

ダイセル化学製セロキサイド2021P (表中では、CEL 2021Pと表示する) 100重量部に対しSI-100L (三新化学製) 0.6重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ240 mPa・sであった。樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化 (60℃以下の温度では硬化しなかった)ので硬化温度は65℃とした。硬化時間2時間) させた後、引き続き二次硬化 (硬化温度150℃、硬化時間1時間) させ透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定し

たところ、159.8℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は217.5℃、5%重量減を示した温度は257.5℃であった。

【0035】

(比較例8)

ダイセル化学製セロキサイド2021P(表中では、CEL 2021Pと表示する)100重量部に対し新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部とエチレングリコール1重量部、DBU(1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン)0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ110mPa・sであった。

樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化(硬化温度120℃、硬化時間1時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度180℃、硬化時間2時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2サンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したところ、221.5℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は294.9℃、5%重量減を示した温度は304.8℃であった。

実施例3～6および比較例7～8における各成分の配合組成および得られた結果を下記表-3に示す。

【0036】

【表 3】

表-3

| | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-----------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ビスクロヘキシル-3,3'-ジ エンジエポキシド | 100部 | 100部 | 100部 | 100部 | | |
| C E L 2 0 2 1 P | | | | | 100部 | 100部 |
| サンエイド SI-60L | 0.6部 | | | | 0.6部 | |
| M H - 7 0 0 | | 139.1部 | 139.1部 | 139.1部 | | 139.1部 |
| エチレングリコール | | 1部 | 1部 | 1部 | | 1部 |
| D B U | | 0.5部 | 0.5部 | 0.5部 | | 0.5部 |
| 粘度 | 50mPa・s | 60mPa・s | 60mPa・s | 60mPa・s | 240mPa・s | 110mPa・s |
| 一次硬化条件 | 35℃, 5時間 | 110℃, 2時間 | 110℃, 2時間 | 120℃, 1時間 | 65℃, 2時間 | 120℃, 1時間 |
| 二次硬化条件 | 150℃, 1時間 | 160℃, 1時間 | 150℃, 1時間 | 180℃, 2時間 | 150℃, 1時間 | 180℃, 2時間 |
| ガラス転移点(℃) | TMA, DSCで観測 できず | 120.4 | 121.0 | 205.4 | 159.8 | 221.5 |
| 3%熱分解温度(℃) | 272.6 | 197.9 | 223 | 233.6 | 217.5 | 294.9 |
| 5%熱分解温度(℃) | 288.1 | 231.7 | 263.9 | 270.8 | 257.5 | 304.8 |
| 耐熱性 | ◎ | × | × | ○ | △ | ○ |

上記表-3から明らかなように、実施例3における硬化物のガラス転移点は測定できないほど高く、類似の条件で行われた比較例7におけるそれよりも優れていることがわかる。また、実施例3～6における組成物の粘度はいずれも比較例7および8におけるそれより低く、取扱い易いことが確認された。

【0037】

【発明の効果】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分である式(1)で表される脂環式エポキシ化合物はエステル基を分子内に有しないことから、カチオン触媒に対して高い反応性を示し、従来、組成物の硬化に必要であった硬化温度を低下させるか、硬化時間を短縮する効果がある。

本発明の低粘度で扱い容易な脂環式エポキシ化合物を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物は各種硬化剤に対する反応性が高く低粘度で加工性に優れている。また、作業環境への影響も少ない点でも優れている。

この硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物は従来のエポキシ樹脂を用いて硬化させて得られた硬化物の場合と比較すると、透明性、耐熱性などの点で非常に良い性能を示す。また、その硬化物はコーティング、インキ、接着剤、シーラント、封止材などの用途を含むさまざまな方面で有用な物性を示すものである。

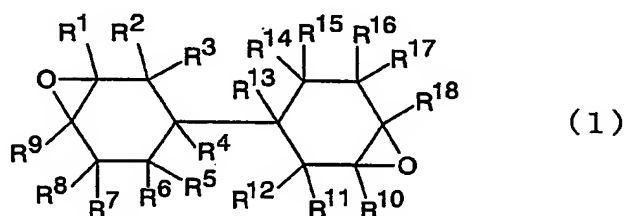
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子内にエステル基を含まない低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



(式中でR¹~R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式エポキシ化合物(A)、熱カチオン(b1)もしくは光カチオン(b2)重合開始剤(B)または酸無水物(C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(D)とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 6 2 6 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 9 0 1]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

大 阪 府 堺 市 鉄 砲 町 1 番 地

氏 名

ダ イ セ ル 化 学 工 業 株 式 会 社